

废胶片中银的检测方法研究

刘永玉^{1, 2}

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361100; 2. 福建紫金矿冶测试技术有限公司, 福建 厦门 361100)

摘要: 卤化银感光材料是用银量最大的领域之一, 而胶卷中卤化银的用量占 25%, 因此准确、快速、无污染的回收胶卷中银对资源循环利用及环境保护具有重大的意义。本文进行了王水溶样法、焙烧后王水溶样法、硫酸硝酸混酸法及火试金法四种方法, 并对硫酸硝酸混酸法进行了方法改进, 结果可知硫酸硝酸混酸法及火试金法两个方法检测结果无显著性差异, 检测方法可靠。实验对硫酸硝酸混酸法进行了加标回收及精密度实验, 回收率在 97.5% ~ 100.4% 之间, 精密度小于 1.50%。

关键词: 废胶片; 银; 检测

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1002-5065(2019)19-0247-4

Silver test method research in the Waste film

LIU Yong-yu^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361100, China;

2. Fujian Zijin Testing Technology of Mining & Metallurgy Co. Ltd, Xiamen 361100, China)

Abstract: Silver halide photographic materials are one of the largest silver fields, And the amount of silver halide in the film is 25%. Therefore, accurate, rapid and pollution-free recovery of silver film is of great significance to the recycling of resources and environmental protection. This article has carried on aqua regia dissolving sample method, aqua regia dissolving sample method After roasting, Sulfuric acid and nitric acid mixed acid method, Fire assay, then we improve the method of Sulfuric acid and nitric acid mixed acid method. The results showed that there was no significant difference between the back two methods, detection method is Reliable. The Standard addition recovery rate and precision for Sulfuric acid and nitric acid mixed acid method were studied by experiments, The Standard addition recovery rate test is between 97.5% to 100.4%, the precision is less than 1.50%.

Keywords: waste film; silver; detection

银因具有良好的电学、光学和磁学性质, 在感光材料、装饰材料、接触材料、复合材料、银合金焊料、银浆、能源工业用银、催化剂、医药应用、银系列抗菌材料上得到广泛应用。卤化银感光材料是用银量最大的领域之一, 我国感光材料工业的耗银量占总耗银量的四分之一, 并且比重不断上升^[1]。感光胶片种类很多, 有照相用黑白底片、彩色胶片、彩色反转片、电影黑白胶片及彩色胶片、x 光片、复制片、航空照相胶片; 相纸有黑白彩纸、彩色相纸。各种胶片及相纸的含银量是不相同的, 其中胶卷中卤化银的用量占 25%^[2]。

胶片和像纸经曝光和洗印, 20% 银附着在胶片上, 如作为废液扔掉是极大的浪费。据报道美国伊斯曼柯达公司每年用于感光材料生产的银就有一半以上来自回收, 日本每年回收银达三、四百吨, 在我国从电影胶片厂的废料中可回收的银为生产胶片耗银量的三分之一^[3]。此外, 在环境污染方面, 由于银离子对人畜有很强的毒性, 作为环保处理也必须考虑银的除去并加以回收。

因此, 循环经济可使废旧胶片中蕴含的价值得到最大

限度的开发和利用, 环保提银减少失效废旧胶片对环境的危害, 是废旧胶片资源化的最佳形式和首选途径, 是节约资源的重要手段^[4-6]。

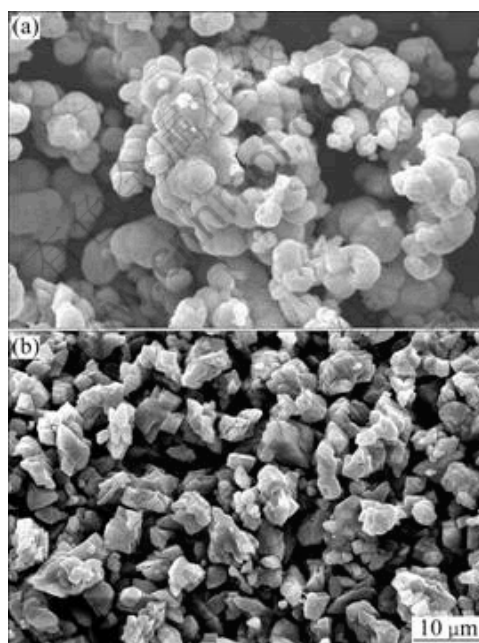


图1 金属化学沉淀显微镜下状态

收稿日期: 2019-09

基金项目: 国家自然科学基金(21703187), 厦门大学校长基金(20720170102)。

作者简介: 刘永玉, 男, 生于 1984 年, 汉族, 福建龙岩人, 工程师, 学士, 研究方向: 矿产及环保检测。

从废胶片中脱银的方式有燃烧、机械刮膜以及溶解

等^[7-9],回收方法有电解回收法、金属置换法及化学沉淀法等方法^[10-12],如图1所示。

近年来国内、外纷纷发表有关银回收的论文和专利^[13-16],虽然某些方法银回收率可以达到99%,但是这些工艺关键在于胶片脱银,脱银的效果如何却较少人关注。

目前测定胶片银的方法有共振光散射比浊法,钛铁试剂共振散射法,同位素源X射线荧光法和火试金法等方法^[17-19],这些方法需要大型设备,价格昂贵,这不利于一些普通实验室的检测应用。

本论文通过对不同的银检测方法进行实验比较,优化最佳前处理工艺,对废胶片采用硫酸/硝酸体系进行处理,方法工艺简单,周期短,准确度高,也可批量快速检测,能够满足各种废胶片中银的检测需求,具有较好的应用价值。

1 实验部分

1.1 主要试剂

本部分除非另有说明,所有试剂均使用分析纯试剂和符合GB/T6682的分析实验室用水。

盐酸;硝酸;硫酸;碳酸钠;氧化铅;二氧化硅;硼砂;淀粉;银粉(纯度 $\geq 99.99\%$);硫酸高铁铵;硫氰酸钾;乙酸。

1.2 设备

酸式滴定管;火焰原子吸收光谱仪;KSS-1600℃快速节能电炉;铸铁模;电子天平(精度为0.0001g);电子台称(精度为0.01g);电热板。

1.3 浸银工艺流程

称取600g的废弃胶片,将其剪碎,投入已配制的一定体积分数的 HNO_3 溶液中,置水浴锅上加热至一定温度,利用电动搅拌机进行搅拌反应,并对其进行一段时间的保温,用镊子将片基取出,以便进行第二次浸取。将浸取的溶液进行过滤、水洗,取得滤液盛装起来,作为银浆原料。将滤渣和浸取后得到的胶片放入烤箱内进行烘干,称量计算出每组试验的失质量率。在不同试验条件下,确定浸出的最优的反应条件。

将已烘干的银盐加入少量碳酸钠和硼砂,移入石墨坩埚当中,在1000~1200℃下熔炼,待全部熔化后,弃掉上悬浮的少量杂质,并倒入模具中铸锭,冷却到后期的银纯度为99%以上。

1.4 实验方法

1.4.1 王水溶样法

采用常规矿样中银检测方法GB/T 20899.2-2007《金矿石化学分析方法第2部分:银量的测定》试样经王水溶解,溶至近干,定容,稀释,在(1+4)盐酸介质中,使用空气—乙炔火焰,于火焰原子吸收光谱仪波长328.1nm处测定银量。

随同带银精矿监控样监测检测结果。该方法利用高氯酸

除炭,存在高温下高氯酸与炭反应易出现爆炸现象,存在较大危险性,试验未加高氯酸。

试验过程中胶片未完全溶解,部分样品溶解过程中可见白色胶状沉淀(可能部分氯化银包裹在明胶之中),结果下表1。

表1 王水溶样法银含量结果

样号	称取0.2g样品,王水溶解分取上机后银结果Ag/%	称取0.1g样品,王水溶解分取上机后银结果Ag/%	备注
1号	0.42、0.45	0.38、0.26	--
2号	0.71、0.72	0.70、0.70	--
3号	2.63、2.63	2.86、3.64	--
监控样品	6.67	6.68	参考值6.68

从试验结果看,样品结果不稳定,检测方法存在缺陷。随同附带的监控样品结果正常,显然是样品溶样方法存在缺陷,导致部分银不能全部以络合离子的形式进入溶液,而非操作引起的问题。

1.4.2 焙烧后王水溶样法

试样经650℃焙烧后,用盐酸、硝酸溶解,在(1+4)盐酸介质中,使用空气—乙炔火焰,于火焰原子吸收光谱仪波长328.1nm处测定银量。试验结果见下表2。

表2 焙烧后王水溶样法银含量结果

样号	Ag/%
1号	0.60、0.62
2号	0.54、0.56
3号	1.46、1.49

此方法因Ag经过高温焙烧可能导致损失,方法重复性虽然较好,但对银含量较高的废胶片,湿法可能存在银不能全部溶出,且有可能部分因环境因素或操作不当导致沉淀析出,致使检测结果偏低。

1.4.3 硫酸硝酸处理法

称取0.2试样于干燥的250mL烧杯中,加入10mL浓硫酸,盖上干燥的表面皿,于高温电热板上加热至冒浓烟保持0.5h,取下稍冷,从烧杯嘴处缓慢滴加浓硝酸,边摇边加,每次加入1mL~2mL后,继续于低温电热板上加热0.5h,取下稍冷,继续滴加1mL~2mL浓硝酸,重复以上操作至烧杯中的炭全部氧化、烧杯中溶液变清亮为止,待冒浓白烟后半开表面皿,继续在高温下加热至烟冒尽,取下冷却。加入10mL王水(1+1),继续加热至烟冒尽,取下冷却。加入15mL浓盐酸并用水冲洗表面皿和烧杯壁,总体积约为30mL,加热使可溶性盐类溶解,取下冷却至室温,定容。使用空气—乙炔火焰,于火焰原子吸收光谱仪波长328.1nm处测定银量。检测结果见表3。

表3 硫酸硝酸处理结果

试样号	Ag/%
1号	0.64、0.65
2号	0.75、0.76
3号	4.23、4.22

试验过程看出,样品溶解完好,样品澄清,定容稀释时无明显沉淀,样品结果同客户理论值较为吻合。

1.4.4 火试金法

样品采用火试金法,称取0.2g试样,配以30g碳酸钠、80g氧化铅、5g二氧化硅、10g硼砂及3.5g面粉进行熔炼,灰吹,称重,检测结果见表4。

表4 火试金法结果

试样号	Ag/%
1号	0.66、0.63
2号	0.72、0.72
3号	4.18、4.25

火试金作为最古老的贵金属富集检测方法,为仲裁法,结果准确可靠,但需高温溶样及设备,氧化铅耗量大,成本高,污染大。

2 结果及讨论

通过对比以上四种方法可知,王水溶样法及焙烧后王水溶样法结果明显偏低,只有硫酸硝酸处理法与火试金法结果无显著性差异,检测方法可靠。

因硫酸硝酸处理法需使用大型仪器火焰原子吸收光谱仪,且只能检测痕量的银,针对高含量的银需进行稀释处理,为了克服这个缺陷,我们设计了以下方案对其进行改进。

2.1 改进法

称取0.2试样于干燥的250mL烧杯中,加入10mL浓硫酸,盖上干燥的表面皿,于高温电热板上加热至冒浓烟保持0.5h,取下稍冷,从烧杯嘴处缓慢滴加浓硝酸,边摇边加,每次加入1mL~2mL后,继续于低温电热板上加热0.5h,取下稍冷,继续滴加1mL~2mL浓硝酸,重复以上操作至

烧杯中的炭全部氧化、烧杯中溶液变清亮为止,待冒浓白烟后半开表面皿,继续在高温下加热至烟冒,取下冷却。缓缓在摇动情况下加入少许水,待反应不剧烈时,加水至80mL,加入1mL 0.5%的硫酸高铁铵,以标定过的硫氰酸铵滴定至红色终点。

取平行样品,按上述试验步骤试验,试验结果见表5。

表5 改进法试验结果

试样号	Ag/%
1号	0.65、0.65
2号	0.75、0.75
3号	4.26、4.25

改进后试验结果看出,检测结果平行性较好,检测结果与其它方法原方法无显著差异。

在样品溶完后,不需冒烟至干,且不用王水及盐酸反复处理,节省了时间。同时可减少在此处理过程中银析出风险,操作较为简单。

2.2 试样加标回收试验

试样加银粉(纯度 $\geq 99.99\%$)做回收试验,试验结果见下表。

采用十万分之一天平,称取0.2g样品,称取2.00毫克银粉,加入样品中,按照2.1改进法,试验结果见表6。

表6 加标回收试验结果

试样号	加标量(mg)	回收量(mg)	回收率(%)
1号	2.43	2.37	97.5
2号	2.07	2.15	100.4
3号	2.17	2.13	98.2

从加标回收结果看,方法回收率在97.5%~100.4%之间,方法加标回收效果良好,样品处理及检测方法正常。

2.3 精密度试验

按照2.1改进法,重复测定6次,检测结果见表7。

表7 重现性结果表

试样号	Ag/%							平均值 Ag/%	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7		
1号	0.63	0.65	0.65	0.65	0.64	0.65	0.64	0.64	1.22
2号	0.75	0.73	0.76	0.75	0.75	0.76	0.76	0.75	1.42
3号	4.18	4.25	4.20	4.26	4.17	4.23	4.26	4.22	0.90

3 结论

(1) 直接采用王水处理废胶片, 部分胶片未完全溶解, 而焙烧后王水处理废胶片, 高温焙烧可能导致损失, 二种方法都导致结果偏低。

(2) 硫酸硝酸混酸处理废胶片, 方法回收率在 97.5%~100.4% 之间, 结果准确, 此法精密度小于 1.50%, 与火试金法比对检测结果无显著性差异。

(3) 硫酸硝酸混酸法处理废胶片, 工艺简单, 成本低, 无需特种设备、脱银效率高且能快速检测废胶片银, 适于推广。四

参考文献

- [1] 刘铭禹, 从感光胶片厂的废料中回收白银的研究[J], 黄金, 1980 (1): 45-49.
- [2] 刘景茂, 张斌, 朱明霞, 用 FeCl₃ 法从废感光胶片中回收银的研究[J], 黑龙江大学自然科学学报, 1988 (1): 51-54.
- [3] 赵振江, 应用感蓝增感染料以降低 X 线胶片的银耗[J], 感光材料, 1998 (5): 9-11.
- [4] 李晓艳, 周志民, 废感光胶片银回收方法研究[J], 大连大学学报, 2012, 33 (3): 44-47.
- [5] 魏剑英, 赵珂, 韩周祥等, 采用漂定废液回收废感光胶片中银的方法研究[J], 感光材料, 2000 (3): 52-54.
- [6] 蓝元祯, 梁柏林, 从含银废料中回收银的工艺与前景[J], 广西梧州师范

高等专科学校学报, 2001, 17 (1): 74-77.

- [7] 陈志敏, 张翠红, 李江等, 印刷厂废胶片上银的回收[J], 黄金, 2011, 12 (32): 61-63.
- [8] 李耀星, 从废感光胶片中回收银[J], 中国物资再生, 1997, 12: 12-14.
- [9] 薛建毅, 从废胶片中回收银[J], 农经, 1995, 10: 15-16.
- [10] Samson O. Masebinu and Edison Muzenda, Member, IAENG, Review of silver recovery techniques from radiographic effluent and X-ray film waste[J], Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2014 Vol II: 613-617.
- [11] Xiaocui Yin, Jian Long, Yu Xi, Recovery of Silver from Wastewater Using a New Magnetic Photocatalytic Ion-Imprinted Polymer[J], ACS Sustainable Chem. Eng., 2017, 5(3): 2090-2097.
- [12] Min Huang, Erwin Tso, and Abhaya K. Datye, Removal of Silver in Photographic Processing Waste by TiO₂-Based Photocatalysis[J], Environ. Sci. Technol., 1996, 30(10): 3084-3088.
- [13] S. Shankar, S. V. More, R. Seeta Laxman, Recovery of silver waste X-Ray film by alkaline protease from conidiobolus coronatus[J], Kathmandu university journal of science, engineering and technology, 2010, VOL. 6, No. I: 60-69.
- [14] 黄梅芬, 吴万春, 赵昌裕, 同位素源 X 射线荧光分析方法在线测定感光胶片含银量[J], 核技术, 1981, 03: 19-26.
- [15] 刘勇, 潘可亮, 王川, 共振光散射比浊法测定胶片废水中银离子的研究[J], 四川师范大学学报, 自然科学版, 2012, 35 (3): 377-380.
- [16] 龙秀甲, 火(铅)试金重量法测定胶片中银含量[J], 中国资源综合利用, 2017, 35: 28-30.

(上接 246 页)

此外, 耐火性低是铝合金电缆的七寸, 为了达到一定的耐火级别, 不少厂家在生产电缆时不得不采用铜制。在对高温的忍耐度方面, 铝合金目前一直屈居于铜之下。由于我国对铝合金的耐火级别没有明确的规定与划分, 这就使得铝合金的广泛普及与运用受到了极大的阻碍。

3 我国铝合金电缆的发展前景

3.1 高科技产业化全面渗透

不可否认, 铝合金电缆在我国的电气电缆领域依旧没有足够的话语权。但是, 铝合金电缆寿命长、安全性能高; 灵活稳定延展性强; 具有极高经济价值与环保意义的优越性使得其越来越被市场广泛接纳。目前, 铝合金电缆在我国基础性电网工程中占据愈加重要的位置。铝合金作为一种经济环保的材料也已运用到了各行各业。我们在分析铝合金电缆的优势与劣势的同时, 也应由点及面, 认识到铝合金这一金属材料对于我国铝加工业与产品研发的重要意义。交通工具、医疗、家用电器等领域都能找到铝合金材料的身影。质量轻、抗压能力强的铝合金可用作交通工具的制作主料; 柔韧度好、不易被侵蚀的特性也使其备受围护栏杆等公共安全基础设施的青睐。

3.2 低碳环保倒逼技术革新

节约资源, 保护环境是我国的一项基本国策。为了确保资源的有效利用与可持续发展, 我国铝合金电缆的普及与推广进程也在不断加快。随着铝合金电缆在成分结构, 设计装

配等方面技术的持续升级, 铝合金市场的规模化与铝合金电缆铺设的全面实现也不再遥远。目前, 铝合金电缆工程已被提高到了国家发展的战略化层面。加快电网升级与改造, 是我国“去产能、去库存、去杠杆、降成本、补短板”的经济改革发展的需要。

4 结语

铝合金作为一种新兴热门资源逐渐打开了自己的市场, 铝合金电缆也成为各国基础设施建设优化的突破口。未来的世界格局构建除了科技实力与经济实力的博弈外, 可持续发展的情况与能力也成为衡量一个国家整体实力与发展前景的重要指标。作为发展中国家的领头羊, 我国需要稳中求进, 兼顾科技进步、经济发展与生态保护等多重因素, 依据国情, 从实际出发, 调整生产与产业结构, 均衡发展, 提高资源与产能利用率, 将“过剩”转变为“平衡”, 真正实现国家经济的良性运转, 对内为人民谋福利, 对外打破发达国家在资源开发、技术利用以及工业生产等方面垄断的局面, 提高中国在国际舞台上的地位。四

参考文献

- [1] 陈浩, 浅析铝合金电缆的优势及劣势[J], 中华建设, 2017, (7): 128-129.
- [2] 刘佳斌, 浅析铝合金电缆的优势和劣势[J], 绿色环保建材, 2018, (6): 214-215.
- [3] 李冬梅, 加大铝合金电缆推广应用[N], 中国电力报, 2016-03-16, (003).
- [4] 杨征, “以铝节铜”引领电缆业创新发展[J], 中国有色金属, 2014, (4): 40-41.